

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-243386

(43) 公開日 平成8年(1996)9月24日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 20/22			B 0 1 J 20/22	A
B 0 1 D 53/02			B 0 1 D 53/02	Z
C 0 1 B 13/02			C 0 1 B 13/02	A
33/157			33/157	
C 0 7 F 15/06		9450-4H	C 0 7 F 15/06	
審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 7 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-78401

(22) 出願日 平成7年(1995)3月10日

(71) 出願人 591220698

平井 英史

東京都調布市上石原1丁目14番8

(71) 出願人 392005229

鳥取瓦斯株式会社

鳥取県鳥取市五反田町6番地

(72) 発明者 平井 英史

東京都調布市上石原1丁目14番8

(72) 発明者 近藤 和史

神奈川県横浜市神奈川区松見町2丁目384

番地

(74) 代理人 弁理士 片桐 光治

(54) 【発明の名称】 新規な複合体およびその製造方法、ならびに該複合体よりなる酸素吸着剤

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、酸素含有混合気体からの酸素の分離、空気の酸素富化などに有用な酸素吸着剤としての用途を有する新規な複合体を提供することを目的とする。

【構成】 本発明の複合体は、ビス(ヒスチジナト)コバルト(II)錯体をその溶媒に溶解して得た溶液にシリカゲルを浸漬し、その後、該溶媒を除去することにより得られ、ビス(ヒスチジナト)コバルト(II)錯体をシリカゲルに担持してなることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ビス（ヒスチジナト）コバルト（II）錯体をシリカゲルに担持してなる複合体。

【請求項 2】 該錯体がシリカゲル 1 g 当り 0.05～10.0 mmol 担持されてなる請求項 1 に記載の複合体。

【請求項 3】 ビス（ヒスチジナト）コバルト（II）錯体をその溶媒に溶解して得られる溶液にシリカゲルを浸漬し、その後、該溶媒を除去することを包含する、ビス（ヒスチジナト）コバルト（II）錯体をシリカゲルに担持してなる複合体の製造方法。

【請求項 4】 ビス（ヒスチジナト）コバルト（II）錯体をシリカゲルに担持してなる複合体よりなることを特徴とする酸素吸着剤。

【請求項 5】 該錯体がシリカゲル 1 g 当り 0.05～10.0 mmol 担持されてなる請求項 4 に記載の酸素吸着剤。

【請求項 6】 請求項 4 または 5 の酸素吸着剤に酸素を含む混合気体を接触させて酸素を該吸着剤に吸着させることを包含する、酸素含有気体からの酸素の分離方法。

【請求項 7】 請求項 4 または 5 の酸素吸着剤に酸素を含む混合気体を接触させ、その後、酸素を吸着含有する該吸着剤を所定雰囲気下での加熱処理、減圧雰囲気への暴露処理および貧酸素雰囲気への暴露処理から選ばれる少なくとも 1 つの処理にかけて吸着した酸素を脱着させて該処理雰囲気中の酸素濃度を高めることを包含する、雰囲気中の酸素濃度を高める方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規な複合体およびその製造方法、ならびに該複合体よりなる酸素吸着剤に関する。さらに詳しくは、本発明は、ビス（ヒスチジナト）コバルト（II）錯体をシリカゲルに担持してなる複合体に関する。本発明の新規な複合体は、ビス（ヒスチジナト）コバルト（II）錯体をその溶媒に溶解して得られる溶液にシリカゲルを浸漬した後、該溶媒を除去することにより製造することができる。本発明はまた、この新規な複合体よりなる酸素吸着剤にも関し、この酸素吸着剤を用いて、酸素を含む混合気体より酸素を吸着分離することができるのみならず、酸素を吸着した複合体より酸素を吸着することにより、酸素濃度の高い混合気体を得ることができる。

【0002】

【従来の技術】 酸素は高炉、転炉、および電炉などの金属製錬業、各種化学工業、焼却炉、発酵、製紙工業、医療に用いられるほか、酸素富化空気は燃焼用に用いて燃焼の効率を高める技術として注目されている。

【0003】 従来、酸素は空気から分離して製造されているが、これまで深冷分離法又は物理吸着分離法が行われている。深冷分離法は空気を液化分留するもので、大

規模の高価な設備を必要とし、また運転に大量のエネルギーを消費している。物理吸着分離法はゼオライトあるいは分子ふるいカーボンを吸着剤として用いて行われている。ゼオライトを用いる方法は、ゼオライトが四重極子を持つ窒素分子を酸素分子よりも強く吸着することを利用して、また、分子ふるいカーボンは直径 0.3～0.4 nm の細孔を有し、分子径 0.38 nm の酸素分子が分子径 0.40 nm の窒素分子よりも速い速度で細孔内へ拡散して吸着することを利用して酸素を窒素より分離している。しかし、これらの窒素分子と酸素分子の物理吸着性の差は小さいので、分離効率は小さく多量の吸着剤が必要となり、また運転に多くのエネルギーを必要としている。このため、最近、酸素の化学吸着が研究されるようになった。

【0004】 John Z. Hearon および Dean Burk の報告（J. National Cancer Institute、第 9 巻、337 頁～377 頁、1949 年）によれば、ビス（ヒスチジナト）コバルト（II）そのものは単独では酸素を吸着しないが、その水溶液が 15°C で気体の酸素を吸収して、錯体 2 モルに対し 1 モルの酸素が結合した錯体を生成すること、および 40°C にすると、結合した酸素の解離がおきることが述べられている。しかし、ビス（ヒスチジナト）コバルト（II）の水に対する溶解度は 25°C で 0.03 mol/l 酸素の吸収量は 0.013 mol/l 以下と低いものである。このように単位容積あたりの酸素吸収量が小さいため酸素吸収液としては実用化されなかった。

【0005】 Robert J. Bassett の報告（Biochimica et Biophysica Acta、211 号、194 頁～215 頁、1970 年）によれば、ビス（L-ヒスチジナト）コバルト（II）の水溶液（0.03 mol/l）をセルロースエステルの多孔質膜（50～280 μm）に含浸させて液体膜を形成させ、これに酸素を拡散させると、錯体をキャリアーとする酸素の促進輸送が起きることが述べられている。しかし、キャリアー濃度が小さいため窒素に対する酸素の分離性能が小さく、また、溶媒の水が蒸発して液膜の組成が変化し、酸素の分離性能が劣化する、という欠点がある。

【0006】 特開平 1-242124 号公報によれば、コバルトジヒスチジン錯体を 0.4 mol/l の濃度でエチレングリコールとエタノールの 1:1 の混合溶媒に溶解した溶液をポリフッ化ビニリデンの多孔質膜（110 μm、孔径 0.22 μm）に含浸させて液膜を形成させ、これに酸素-窒素混合気体を拡散により透過させ、酸素を濃縮することが述べられているが、エタノールの蒸発速度が大きいので、液膜の組成が変化し、酸素の分離性能が劣化し、また、製品気体および排出気体にエタノール蒸気が混入する短所がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】このように、ビス（ヒスチジナト）コバルト（II）錯体の溶液を酸素吸収液とする方法、および酸素拡散液膜とする方法では、十分な酸素吸着能は達成できなかった。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記した問題に鑑みて、本発明者らは、ビス（ヒスチジナト）コバルト（II）錯体をベースとし、高い酸素吸着能を有する酸素吸着剤を得るために鋭意研究を行った。そこで、多孔性のシリカゲルを担体として用い、ビス（ヒスチジナト）コバルト（II）錯体を溶媒に溶解して得た溶液に浸漬し、その後、該溶媒を除去することにより、ビス（ヒスチジナト）コバルト（II）錯体をシリカゲルに担持してなる複合体を得ることに初めて成功し、この複合体が、意外にも、従来の溶液系および液膜系のものと比較して、著しく高い酸素吸脱着能を示すことを見出し、本発明を完成した。

【0009】すなわち、本発明の1つの態様によれば、ビス（ヒスチジナト）コバルト（II）錯体をシリカゲルに担持してなる複合体が提供される。また、他の態様によれば、ビス（ヒスチジナト）コバルト（II）錯体を溶媒に溶解して得た溶液をシリカゲルに浸漬した後、該溶媒を除去することによりビス（ヒスチジナト）コバルト（II）錯体をシリカゲルに担持することを特徴とする複合体の製造方法が提供される。

【0010】本発明の複合体は、まずコバルト（II）塩とヒスチジンとからビス（ヒスチジナト）コバルト（II）錯体を合成し、該錯体をその溶媒に溶解させて得た溶液にシリカゲルを浸漬し、その後で該溶媒を除去することによって調製される。本発明で用いられるコバルト（II）塩としては、例えば酢酸コバルト（II）、硝酸コバルト（II）、塩化コバルト（II）およびチオシアン酸コバルト（II）などが挙げられる。ヒスチジンはL体、DL体およびD体のいずれも用いることができる。シリカゲルとしては、天然品および合成品が用いられるが、合成品が好ましく、その内、キセロゲル（Xerogel）型のものが適当である。キセロゲル型のうち、破碎粒状シリカゲルおよび球状シリカゲルが用いられる。比表面積 $50 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径 $2 \sim 70 \text{ nm}$ 、粒度 $3 \sim 50 \text{ mesh (tyler)}$ のものが用いられる。耐水性のあるシリカゲルが好ましく用いられる。

【0011】本発明のシリカゲルとの複合体を調製する方法について、ビス（ヒスチジナト）コバルト（II）錯体がビス（L-ヒスチジナト）コバルト（II）である場合を例にとって説明する。なお、ビス（D-ヒスチジナト）コバルト（II）およびビス（DL-ヒスチジナト）コバルト（II）の場合についても、原料がD-ヒスチジン及びDL-ヒスチジンに変わるだけで、その他は、ビス（L-ヒスチジナト）コバルト（II）の場合と同様に実

施することができる。

（1）ビス（L-ヒスチジナト）コバルト（II）の合成方法：すべての操作を窒素のような不活性ガス雰囲気下で行う。酢酸コバルト（II）四水和物を蒸留水に溶解して $0.1 \sim 3.0 \text{ mol/l}$ の溶液（溶液1）を調製する。L-ヒスチジンを蒸留水に溶解して $0.01 \sim 1.0 \text{ mol/l}$ の溶液（溶液2）を調製する。この際、L-ヒスチジンの溶解度を高めるため、水酸化ナトリウムをヒスチジンに対しモル比 $0.1 \sim 1.2$ を添加することも可能である。溶液1を攪拌しながら、溶液2をコバルト（II）塩に対し、ヒスチジンがモル比 $1.0 \sim 2.5$ になるまで徐々に加え混合し、攪拌した。次に、得られた溶液を大過剰のエタノール中に投入すると、攪拌の際、溶液中に桃色の沈澱が生じ、ビス（L-ヒスチジナト）コバルト（II）の生成していることが明らかである。これは、前述の John Z. Hearon および Dean Burk による "J. National Cancer Institute、第9巻、337頁～377頁、1949年" の文献により支持される。この沈澱をガラスフィルターへ移して吸引濾過し、エタノールで洗浄する。その後、減圧乾燥し、固体のビス（L-ヒスチジナト）コバルト（II）を得る。

（2）シリカゲルとの複合体の調製方法：すべての操作を窒素のような不活性ガス雰囲気下で行う。溶媒としては、水、メタノールまたはエチレングリコール、またはこれらの混合物が用いられる。特に好ましいのはエチレングリコールである。この溶媒に上記で合成したビス（L-ヒスチジナト）コバルト（II）を加えて攪拌し、ビス（L-ヒスチジナト）コバルト（II）溶液（ $10 \sim 2000 \text{ mmol/l}$ ）を調製する。この溶液は、溶媒としてメタノールを用いた場合には透明な橙色を、水またはエチレングリコールを用いた場合には透明な赤紫色を呈する。この溶液を、溶液の重量に対して $1 \sim 100$ 重量%の無色透明ないし白色のシリカゲルに加え、 $0 \sim 90^\circ\text{C}$ で、 $1 \sim 60$ 時間振とうまたは攪拌する。シリカゲルは次第に透明な橙色または赤紫色に着色する。その後、上澄み液を抜き取り、溶液に対して $1 \sim 1000$ 容量%のアセトン、メタノール、エタノールまたはこれらの混合物を添加し、 $0 \sim 90^\circ\text{C}$ で $0 \sim 60$ 分放置して溶媒置換を行う。次に溶媒を $0 \sim 90^\circ\text{C}$ 、減圧で留去するか、デカンテーションにより、透明な橙色または赤紫色に着色したシリカゲルを分離し、このシリカゲルをアセトン、メタノール、エタノールまたはこれらの混合物で洗浄する。この際、溶液中のビス（L-ヒスチジナト）コバルト（II）のコバルト（II）が酸化されてコバルト（III）になるのを防ぐ目的で、上述の溶媒置換および洗浄に用いるアセトン、メタノール、エタノールまたはこれらの混合物に、アスコルビン酸、クエン酸、酒石酸、ヒドロキノン及び次亜リン酸などの還元性の弱酸および／またはフルクトースおよびグリセリンなどの

還元性の多価アルコールを、ビス（Ｌ－ヒスチジナト）コバルト（II）に対しモル比0.01～3.0添加してもよい。また、該複合体の調製のための溶媒としてメタノールを用いた場合には、上述の溶媒置換および洗浄に用いる溶媒に、上記の還元性の弱酸や多価アルコールに加えて少量のエチレングリコールを添加してもよい。その後、0～90℃で減圧乾燥してビス（Ｌ－ヒスチジナト）コバルト（II）－シリカゲル複合体を得る。上記において、例えば該錯体の調製にメタノールが用いられる場合には、上記の溶媒置換は省略してもよい。また、この溶媒置換を行なう代りに、洗浄操作の回数を増やすことによって、該溶媒を効果的に除去することが可能である。

【0012】上記方法において得られるビス（Ｌ－ヒスチジナト）コバルト（II）をシリカゲルに担持してなる複合体中のコバルト（II）錯体の担持量は、吸着担持後の上澄み液相中のコバルト（II）イオンの残存量および洗浄液中のコバルト（II）イオンの残存量を公知のニトロソＲ塩法（Japan Analyst, vol. 2, 322～327頁（1953）参照）を用いて測定して決定することができる。

【0013】本発明によるビス（Ｌ－ヒスチジナト）コバルト（II）－シリカゲル複合体のコバルト（II）錯体の担持量は、シリカゲル1g当たり0.05～10.0mmolである。

【0014】この該ビス（Ｌ－ヒスチジナト）コバルト（II）－シリカゲル複合体は、例えば、酸素と窒素を含む混合ガスに接触させると、桃色から焦げ茶色に変化する。従って、シリカゲルに担持されたビス（Ｌ－ヒスチジナト）コバルト（II）に酸素が配位し、吸着されたことが分かる。即ち、本発明のビス（Ｌ－ヒスチジナト）コバルト（II）をシリカゲルに担持してなる複合体は優れた酸素吸着能を有し、酸素吸着剤として有用である。具体的な利用方法としては、本発明の複合体に酸素を含む混合気体を接触させることにより酸素含有気体からの酸素を分離することができる。また、本発明の複合体に酸素含有混合気体を接触させて酸素を吸着させ、その後、酸素を吸着含有する焦げ茶色の複合体を、所定雰囲気下において0～100℃の範囲内での加熱処理、0.01～100mmHgの範囲での減圧雰囲気への暴露処理、および酸素分率が0～40%の範囲での貧酸素雰囲気への暴露処理から選ばれる少なくとも1つの処理にかけると、吸着した酸素を脱着して、吸着剤の色が焦げ茶色から桃色へ変化し、酸素吸着能を回復する。この方法により、酸素を分離し、あるいは該処理雰囲気の酸素濃度を高めることができる。上記の所定雰囲気は、特に限定されないが、その例としては、窒素、少量の酸素を含有する窒素、またはその他の貧酸素雰囲気を挙げることができる。

【0015】上記方法において得られるビス（Ｌ－ヒス

チジナト）コバルト（II）をシリカゲルに担持してなる複合体中のコバルト（II）錯体の担持量は、吸着担持後の上澄み液相中のコバルト（II）イオンの残存量および洗浄液中のコバルト（II）イオンの残存量をニトロソＲ塩法を用いて測定して決定することができる。

【0016】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが本発明は、これらの実施例に限定されるものでない。

10 【0017】以下の実施例において、コバルト錯体の担持量の測定は、ニトロソＲ塩法により、次のようにして行った。まず、数種の異なる濃度の酢酸コバルト（II）水溶液を調製し、酢酸ナトリウムでpH5.0～6.8にした後に、酢酸コバルト（II）の4倍モルのニトロソＲ塩、正しくは1－ニトロソ－2－ナフトール－3,6－ジスルホン酸二ナトリウムを加えて30分還流し、キレートを生じさせた。塩酸を加えて2.5N塩酸酸性とした後、過ホウ酸ナトリウムで過剰の1－ニトロソ－2－ナフトール－3,6－ジスルホン酸二ナトリウムを分解した後、415nmの吸光度を測定した。これらの測定値に最小二乗法を用いて検量線を作成した。次に、実施例における担持の際の上澄み液と洗浄液について、まず、溶媒を留去し、硝酸を加えて錯体を完全に分解し、乾固した後、リン酸－蒸留水（1：49）でコバルト（II）イオンを抽出し、同様に上記のニトロソＲ塩法により415nmの吸光度を測定して、上記で得られた検量線から上澄み液と洗浄液中のコバルト（II）イオンの存在量を求め、担持量を算出する。

【0018】実施例1

30 全操作は、窒素雰囲気下で行った。酢酸コバルト（II）四水和物 $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、関東化学製 鹿特級 19.926g （80mmol）を蒸留水40mlに溶解した（溶液1）。Ｌ－ヒスチジン $[\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2]$ 、関東化学製 鹿特級 24.826g （160mmol）と水酸化ナトリウム $[\text{NaOH}]$ 、関東化学製 試薬特級 6.4g （160mmol）を蒸留水260mlに溶解した（溶液2）。溶液1を攪拌しながら、溶液2を徐々に加えて混合し、1時間攪拌した。これをエタノール $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}]$ 、関東化学製 試薬特級 700ml 中に投入し、室温で2時間攪拌して不透明な桃色の沈殿を得た。これをシリンジを用いてガラスフィルター（G4）へ移して吸引濾過し、エタノール40mlで3回洗浄した。その後、20℃、0.1mmHgで6時間減圧乾燥し、ビス（Ｌ－ヒスチジナト）コバルト（II）を得た。このようにして得られたビス（Ｌ－ヒスチジナト）コバルト（II） 3.3048g （9.0mmol）をエチレングリコール $[\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2]$ 、関東化学製 試薬特級 12.5ml を加えて溶解し、ビス（Ｌ－ヒスチジナト）コバルト（II）溶液（0.72mol/l）を調製した。この溶液を、予め80℃、0.1mmHgで

2時間真空処理を行ったシリカゲル（富士シリシア化学製、CARiACT 50：平均細孔径50nm、比表面積90m²/g、粒度5~10mesh、白色）5gに加え、25°C、18時間振とうした。上澄み溶液を抜き取り、エタノール15mlを添加し室温で30分間放置し溶媒置換を行い、上澄み溶液を抜き取った。エタノール6mlで洗浄を3回繰り返して行い、25°C、0.1mmHgで6時間減圧乾燥し、均一に桃色に着色したシリカゲルが得られた。これがビス（L-ヒスチジナト）コバルト（II）をシリカゲルに担持してなる複合体である。

【0019】得られた複合体について、前記のニトロソR塩法で、ビス（L-ヒスチジナト）コバルト（II）の担持量を測定した。この複合体はシリカゲル1gあたり0.66mmolのビス（L-ヒスチジナト）コバルト（II）が担持されていることがわかった。

【0020】前記のようにして得た複合体を50mlの1口ナスフラスコに入れ、フラスコ内部を減圧処理（0.1mmHg）にし、1気圧の純酸素（日本酸素（株）製、純酸素（純度99.9%以上）150mlをいれたガスビュレットと、二方活栓（標準#15、プラグの孔径3mm）を有する内径12mmのガラス管で連結し、該二方活栓を開くことにより、酸素を拡散させた。このようにして酸素を吸着させた複合体を、ガスビュレット法により、23°Cで酸素吸着量を測定した。本実施例により得られた複合体による酸素の吸着は迅速で、1分間で飽和吸着量の80%を吸着し、10分で平衡吸着量に達した。シリカゲル1gあたり0.22mmolの酸素を吸着したことになる。また、このようにして酸素を吸着させた複合体をさらに25°Cで3時間減圧（0.1mmHg）処理したところ、酸素を迅速に脱着した。この複合体に上記と同様の方法で再び酸素を吸着させて酸素吸着量を測定した。この時の複合体による酸素の吸着も迅速で、1分間で飽和吸着量の78%を吸着し、10分で平衡吸着量に達した。シリカゲル1gあたり0.19mmolの酸素を吸着したことになる。以後、この吸脱着の操作を繰り返しても、酸素の吸着速度および吸着量にはほとんど変化はみられなかった。

【0021】実施例2

実施例1でシリカゲルにビス（L-ヒスチジナト）コバルト（II）のエチレングリコール溶液を加えて振とうした後、上澄み溶液を抜き取った後、エタノール15mlを添加して溶媒置換を行っているが、この溶媒置換のみを行わずに、他はすべて実施例1と同様にしてビス（L-ヒスチジナト）コバルト（II）を担持したシリカゲル複合体を調製した。

【0022】得られた複合体について、前記のニトロソR塩法で、ビス（L-ヒスチジナト）コバルト（II）の担持量を測定した。この複合体は、シリカゲル1gあたり0.77mmolのビス（L-ヒスチジナト）コバル

ト（II）が担持されていることがわかった。

【0023】上記のようにして得られた複合体の酸素吸着性能を、実施例1と同様にして測定した。本実施例により得られた複合体は、酸素の吸着は迅速で、1分間で飽和吸着量の70%を吸着し、50分で平衡吸着量に達した。シリカゲル1gあたり0.25mmolの酸素を吸着したことになる。また、このようにして酸素を吸着させた複合体を25°Cで3時間減圧（0.1mmHg）処理したところ、酸素を迅速に脱着した。この複合体を上記と同様の方法で再び酸素を吸着させて酸素吸着量を測定した。この時の複合体による酸素の吸着も迅速で、1分間で飽和吸着量の72%を吸着し、50分で平衡吸着量に達した。シリカゲル1gあたり0.22mmolの酸素を吸着したことになる。以後、この吸脱着の操作を繰り返しても、酸素の吸着速度および吸着量にはほとんど変化はみられなかった。

【0024】実施例3

実施例1でシリカゲルにビス（L-ヒスチジナト）コバルト（II）のエチレングリコール溶液を加えて振とうした後、上澄み溶液を抜き取った後、エタノール15mlを添加して溶媒置換を行ない、しかる後、エタノール6mlで洗浄を3回繰り返して行っているが、この溶媒置換および洗浄においてエタノールの代りにアセトン〔C₃H₆O、関東化学製 試薬特級〕を用いた以外は、すべて実施例1と同様にして、ビス（L-ヒスチジナト）コバルト（II）を担持したシリカゲル複合体を調製した。

【0025】得られた複合体について、前記のニトロソR塩法で、ビス（L-ヒスチジナト）コバルト（II）の担持量を測定した。この複合体はシリカゲル1gあたり0.73mmolのビス（L-ヒスチジナト）コバルト（II）が担持されていることがわかった。

【0026】上記のようにして得られた複合体の酸素吸着性能を、実施例1と同様にして測定した。この複合体は、酸素の吸着は迅速で、1分間で飽和吸着量の78%を吸着し、50分間で平衡に達し、シリカゲル1gあたり0.24mmolの酸素を吸着した。

【0027】実施例4

全操作は、窒素雰囲気下で行った。酢酸コバルト（II）四水和物〔Co（CH₃COO）₂・4H₂O、関東化学製 鹿特級〕9.963g（40mmol）を蒸留水40mlに溶解した（溶液1）。L-ヒスチジン〔C₆H₉N₂、関東化学製鹿特級〕12.413g（80mmol）を蒸留水300mlに溶解した（溶液2）。溶液1を攪拌しながら、溶液2を徐々に加えて混合し、1時間攪拌した。これをエタノール〔C₂H₆O、関東化学製 試薬特級〕700ml中に投入し、室温で2時間攪拌して不透明な桃色の沈澱を得た。これをシリンジを用いてガラスフィルター（G4）へ移して吸引濾過し、エタノール40mlで3回洗浄した。その後、20°C、0.1mmHgで6時間減圧乾燥し、ビス（L-ヒスチジナ

ト) コバルト (II) を得た。このようにして得られたビス (L-ヒスチジナト) コバルト (II) を用いた以外は、実施例 2 とすべて同様にしてビス (L-ヒスチジナト) コバルト (II) をシリカゲルに担持してなる複合体を調製した。

【0028】得られた複合体について、前記のニトロソ R 塩法で、ビス (L-ヒスチジナト) コバルト (II) の担持量を測定した。シリカゲル 1 g あたり 0.82 mmol のビス (L-ヒスチジナト) コバルト (II) が担持されていることがわかった。

【0029】上記のようにして得られた複合体の酸素吸着性能を、実施例 1 と同様にして測定した。本実施例により得られた複合体は、酸素の吸着は迅速で、1 分間で飽和吸着量の 80% を吸着し、50 分で平衡吸着量に達した。シリカゲル 1 g あたり 0.23 mmol の酸素を吸着したことになる。また、このようにして酸素を吸着させた複合体を 25°C で 2 時間減圧処理 (0.1 mmHg) したところ、酸素を迅速に脱着した。この複合体は上記と同様の方法で再び酸素を吸着させて酸素吸着量を測定した。この時の複合体による酸素の吸着も迅速で、1 分間で飽和吸着量の 76% を吸着し、50 分で平衡吸着量に達した。シリカゲル 1 g あたり 0.17 mmol の酸素を吸着したことになる。以後、この吸脱着の操作を繰り返しても、酸素の吸着速度および吸着量にはほとんど変化はみられなかった。

【0030】実施例 5

実施例 4 でシリカゲルにビス (L-ヒスチジナト) コバルト (II) のエチレングリコール溶液を加えて振とうした後、上澄み溶液を抜き取った後、エタノール 15 ml を添加して溶媒置換を行なっているが、この溶媒置換を行わず、かつ洗浄に用いるエタノールの代りに L-アスコルビン酸 [C₆H₈O₆、岩城製薬製 試薬特級] を 0.02 mmol 添加したエタノール 6 ml を用いて洗浄を 3 回繰り返した以外はすべて実施例 4 と同様にして、ビス (L-ヒスチジナト) コバルト (II) を担持したシリカゲル複合体を調製した。

【0031】得られた複合体について、前記のニトロソ R 塩法で、ビス (L-ヒスチジナト) コバルト (II) の担持量を測定した。この複合体は、シリカゲル 1 g あたり 0.80 mmol のビス (L-ヒスチジナト) コバルト (II) を担持されていることがわかった。

【0032】上記のようにして得られた複合体の酸素吸着性能を、実施例 1 と同様にして測定した。本実施例により得られた複合体は、酸素の吸着は迅速で、1 分間で飽和吸着量の 83% を吸着し、50 分で平衡吸着量に達した。シリカゲル 1 g あたり 0.24 mmol の酸素を吸着したことになる。また、このようにして酸素を吸着させた複合体を 25°C で 2 時間減圧処理 (0.1 mmHg) したところ、酸素を迅速に脱着した。この複合体は上記と同様の方法で再び酸素を吸着させて酸素吸着

量を測定した。この時の複合体による酸素の吸着も迅速で、1 分間で飽和吸着量の 78% を吸着し、50 分で平衡吸着量に達した。シリカゲル 1 g あたり 0.17 mmol の酸素を吸着したことになる。以後、この吸脱着の操作を繰り返しても、酸素の吸着速度および吸着量にはほとんど変化はみられなかった。

【0033】実施例 6

実施例 1 と同様な方法でビス (L-ヒスチジナト) コバルト (II) を得た。ビス (L-ヒスチジナト) コバルト (II) 0.918 g (2.5 mmol) に、蒸留水 50 ml を加えて溶解し、透明な赤紫色のビス (L-ヒスチジナト) コバルト (II) 溶液を調製した。この溶液を、予め 80°C、0.1 mmHg で 2 時間真空処理を行ったシリカゲル (富士シリシア化学製、CARiACT 10; 平均細孔径 10 nm、比表面積 300 m²/g、粒度 5~10 mesh、白色透明) 5 g に加え、18°C、12 時間振とうした。上澄み溶液を抜き取り、アセトン 15 ml を加え、室温で 30 分間放置して溶媒置換を行い、その後上澄み溶液を抜き取った。アセトン 6 ml で 3 回繰り返して洗浄を行い、20°C、0.1 mmHg で 6 時間減圧乾燥し、不透明な青紫色に均一に着色したシリカゲルが得られた。これがビス (L-ヒスチジナト) コバルト (II) をシリカゲルに担持してなる複合体である。

【0034】得られた複合体について、前記のニトロソ R 塩法で、ビス (L-ヒスチジナト) コバルト (II) の担持量を測定した。この複合体はシリカゲル 1 g あたり 0.15 mmol のビス (L-ヒスチジナト) コバルト (II) が担持されていることがわかった。

【0035】上記のようにして調製した複体の酸素吸着性能を実施例 1 と同様にして測定した。本実施例により得られた複合体は、酸素の吸着は迅速で、1 分間で飽和吸着量の 80% を吸着し、10 分で平衡吸着量に達した。シリカゲル 1 g あたり 0.09 mmol の酸素を吸着したことになる。また、このようにして酸素を吸着させた複合体を 25°C で 2 時間減圧処理 (0.1 mmHg) したところ、酸素を迅速に脱着した。この複合体は上記と同様の方法で再び酸素を吸着させて酸素吸着量を測定した。この時の複合体による酸素の吸着も迅速で、1 分間で飽和吸着量の 80% を吸着し、10 分で平衡吸着量に達した。シリカゲル 1 g あたり 0.14 mmol の酸素を吸着したことになる。以後、この吸脱着の操作を繰り返しても、酸素の吸着速度および吸着量にはほとんど変化はみられなかった。

【0036】実施例 7

実施例 1 でシリカゲルにビス (L-ヒスチジナト) コバルト (II) のエチレングリコール溶液を加えて振とうした後、上澄み溶液を抜き取った後、エタノール 15 ml を添加して溶媒置換を行ない、しかる後、エタノール 6 ml で洗浄を 3 回繰り返して行っているが、この溶媒置換

および洗浄を行わなかった以外はすべて実施例1と同様にして、ビス（Ｌ－ヒスチジナト）コバルト（II）を担持したシリカゲル複合体を調製した。

【0037】得られた複合体について、前記のニトロソR塩法で、ビス（Ｌ－ヒスチジナト）コバルト（II）の担持量を測定した。この複合体はシリカゲル1gあたり0.93mmolのビス（Ｌ－ヒスチジナト）コバルト（II）が担持されていることがわかった。

【0038】上記のようにして調製した複合体の酸素吸着性能を、実施例1と同様にして測定した。本実施例で得られた複合体は、10分でシリカゲル1gあたり0.02mmol、60分でシリカゲル1gあたり0.05mmol、120分でシリカゲル1gあたり0.07mmolの酸素を吸着した。また、この複合体を25°Cで2時間減圧（0.1mmHg）処理したところ、酸素を迅速に脱着した。この複合体は上記と同様の方法で再び酸素を吸着させて酸素吸着量を測定した。この時の複合体による酸素の吸着は、10分でシリカゲル1gあたり0.02mmol、120分でシリカゲル1gあたり0.07mmolの酸素を吸着したことがわかった。

【0039】

【発明の効果】ビス（ヒスチジナト）コバルト（II）錯体をシリカゲルに担持してなる本発明の複合体は、ビス（ヒスチジナト）コバルト（II）錯体をその溶媒に溶解して得た溶液にシリカゲルを浸漬し、しかる後に、該溶媒を除去することによりビス（ヒスチジナト）コバルト（II）錯体をシリカゲルに担持する方法で調製される。このようにして得られる複合体は優れた酸素吸着能を有する。

【0040】上記し、更に実施例に示すとおり、本発明による複合体を酸素吸着剤として用いた場合、酸素分率（酸素がしめる容量%）が1~100%である0.5~5atmの混合気体または、酸素ガス0~100°Cで接触せしめると、迅速に酸素を吸着する。吸着した酸素は、該酸素吸着剤を0~100°Cの範囲で昇温するか、0.01~100mmHgの範囲で減圧するか、あるいは酸素分率を0~40%の範囲に減少せしめることにより、容易に脱離放出させることができる。またこれらの条件を組み合わせることにより、酸素吸着剤に吸着した酸素は、前述よりもさらに穏やかな昇温、減圧および酸素分圧条件下で脱離放出させることが可能になり、雰囲気中の酸素濃度はさらに高められる。しかも、本発明の複合体は、酸素の吸脱着を繰り返してもその酸素吸着能は劣化しない。したがって、本発明の複合体は、酸素吸着剤として非常に有用なものである。また、ビス（ヒスチジナト）コバルト錯体は、酸素吸着能を有することで知られるポリフィリン錯体およびN, N'-ジサリチリデンジアミナートコバルト（II）錯体と比べて、合成が容易で比較的安価である。また、担体であるシリカゲルおよび本製造法で用いる溶媒もまた安価であるため、本発明の複合体は、経済的に製造できる、という有利点も有している。

【0041】本発明による酸素吸着剤は固体であるため、取り扱いが容易で、充填塔形式、充填カラム形式、および流動層形式などの措置を酸素分離の装置として用いることができる。また、酸素脱着時に溶媒の混入が起らず、溶媒蒸気を回収する付加的装置を必要としない。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第2部門第1区分
【発行日】平成12年12月5日(2000.12.5)

【公開番号】特開平8-243386
【公開日】平成8年9月24日(1996.9.24)
【年通号数】公開特許公報8-2434
【出願番号】特願平7-78401
【国際特許分類第7版】

B01J 20/22
B01D 53/02
C01B 13/02
33/157
C07F 15/06

【F I】

B01J 20/22 A
B01D 53/02 Z
C01B 13/02 A
33/157
C07F 15/06

【手続補正書】

【提出日】平成12年2月7日(2000.2.7)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】新規な複合体およびその製造方法、
ならびに該複合体よりなる酸素吸着剤

【特許請求の範囲】

【請求項1】ビス(ヒスチジナト)コバルト(II)錯体をシリカゲルに担持してなる複合体。

【請求項2】該錯体がシリカゲル1g当り0.05～10.0mmol担持されてなる請求項1に記載の複合体。

【請求項3】ビス(ヒスチジナト)コバルト(II)錯体をその溶媒に溶解して得られる溶液にシリカゲルを浸漬し、その後、該溶媒を除去することを包含する、ビス(ヒスチジナト)コバルト(II)錯体をシリカゲルに担持してなる複合体の製造方法。

【請求項4】ビス(ヒスチジナト)コバルト(II)錯体をシリカゲルに担持してなる複合体よりなる酸素吸着剤。

【請求項5】該錯体がシリカゲル1g当り0.05～10.0mmol担持されてなる請求項4に記載の酸素吸着剤。

【請求項6】請求項4または5に記載の酸素吸着剤に酸素を含む混合気体を接触させて酸素を該吸着剤に吸着

させることを包含する、酸素含有気体からの酸素の分離方法。

【請求項7】請求項4または5に記載の酸素吸着剤に酸素を含む混合気体を接触させ、その後、酸素を吸着含有する該吸着剤を所定雰囲気下での加熱処理、減圧雰囲気への暴露処理および貧酸素雰囲気への暴露処理から選ばれる少なくとも1つの処理にかけて吸着した酸素を脱着させて、該処理雰囲気の酸素濃度を高めることを包含する、雰囲気中の酸素濃度を高める方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な複合体およびその製造方法、ならびに該複合体よりなる酸素吸着剤に関する。さらに詳しくは、本発明は、ビス(ヒスチジナト)コバルト(II)錯体をシリカゲルに担持してなる複合体に関する。本発明の新規な複合体は、ビス(ヒスチジナト)コバルト(II)錯体をその溶媒に溶解して得られる溶液にシリカゲルを浸漬した後、該溶媒を除去することにより製造することができる。本発明はまた、この新規な複合体よりなる酸素吸着剤にも関し、この酸素吸着剤を用いて、酸素を含む混合気体より酸素を吸着分離することができるのみならず、酸素を吸着した複合体より酸素を脱着することにより、酸素濃度の高い混合気体を得ることができる。

【0002】

【従来の技術】酸素は高炉、転炉、および電炉などの金属製錬業、各種化学工業、焼却炉、発酵、製紙工業、医療に用いられるほか、酸素富化空気は燃焼用に用いて燃

焼の効率を高める技術として注目されている。

【0003】従来、酸素は空気から分離して製造されているが、これまで深冷分離法又は物理吸着分離法が行われている。深冷分離法は空気を液化分留するもので、大規模の高価な設備を必要とし、また運転に大量のエネルギーを消費している。物理吸着分離法はゼオライトあるいは分子ふるいカーボンを吸着剤として用いて行われている。ゼオライトを用いる方法は、ゼオライトが四重極子を持つ窒素分子を酸素分子よりも強く吸着することを利用して、また、分子ふるいカーボンは直径0.3～0.4 nmの細孔を有し、分子径0.38 nmの酸素分子が分子径0.40 nmの窒素分子よりも速い速度で細孔内へ拡散して吸着することを利用して酸素を窒素より分離している。しかし、これらの窒素分子と酸素分子の物理吸着性の差は小さいので、分離効率は小さく多量の吸着剤が必要となり、また運転に多くのエネルギーを必要としている。このため、最近、酸素の化学吸着が研究されるようになった。

【0004】John Z. Hearon および Dean Burkの報告(J. National Cancer Institute, 第9巻, 337頁～377頁, 1949年)によれば、ビス(ヒスチジナト)コバルト(II)そのものは単独では酸素を吸着しないが、その水溶液が15℃で気体の酸素を吸収して、錯体2モルに対し1モルの酸素が結合した錯体を生成すること、および40℃に昇温すると、結合した酸素の解離がおきることが述べられている。しかし、ビス(ヒスチジナト)コバルト(II)の水に対する溶解度は25℃で0.03 mol/l、また酸素の吸収量は0.013 mol/l以下と低いものである。このように、単位容積当りの酸素吸収量が小さいため酸素吸収液としては実用化されなかった。

【0005】Robert J. Bassettの報告(Biochimica et Biophysica Acta, 211号, 194頁～215頁, 1970年)によれば、ビス(L-ヒスチジナト)コバルト(II)の水溶液(0.03 mol/l)をセルロースエステルの多孔質膜(50～280 μm)に含浸させて液体膜を形成させ、これに酸素を拡散させると、錯体をキャリアーとする酸素の促進輸送が起きることが述べられている。しかし、キャリアー濃度が低いため窒素に対する酸素の分離性能が小さく、また、溶媒の水が蒸発して液膜の組成が変化し、酸素の分離性能が劣化する、という欠点がある。

【0006】特開平1-242124号公報によれば、コバルトジヒスチジン錯体を0.4 mol/lの濃度でエチレングリコールとエタノールの1:1の混合溶媒に溶解した溶液をポリブツ化ビニリデンの多孔質膜(110 μm, 孔径0.22 μm)に含浸させて液膜を形成させ、これに酸素-窒素混合気体を拡散により透過させ、

酸素を濃縮することが述べられている。しかし、エタノールの蒸発速度が大きいので、液膜の組成が変化し、酸素の分離性能が劣化し、また、製品気体および排出気体にエタノール蒸気が混入する、という欠点がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】このように、ビス(ヒスチジナト)コバルト(II)錯体の溶液を酸素吸収液とする方法、および酸素拡散液膜とする方法では、十分な酸素吸着能は達成できなかった。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記した問題に鑑みて、本発明者らは、ビス(ヒスチジナト)コバルト(II)錯体をベースとし、高い酸素吸着能を有する酸素吸着剤を得るために鋭意研究を行った。その研究において、多孔性のシリカゲルを担体として用い、ビス(ヒスチジナト)コバルト(II)錯体を溶媒に溶解して得た溶液に浸漬し、その後、該溶媒を除去することにより、ビス(ヒスチジナト)コバルト(II)錯体をシリカゲルに担持してなる複合体を得ることに初めて成功し、この複合体が、意外にも、従来の溶液系および液膜系のものと比較して、著しく高い酸素吸脱着能を示すことを見出し、本発明を完成した。

【0009】すなわち、本発明の1つの態様によれば、ビス(ヒスチジナト)コバルト(II)錯体をシリカゲルに担持してなる複合体およびその酸素吸着剤が提供される。また、他の態様によれば、ビス(ヒスチジナト)コバルト(II)錯体を溶媒に溶解して得た溶液をシリカゲルに浸漬した後、該溶媒を除去することにより、ビス(ヒスチジナト)コバルト(II)錯体をシリカゲルに担持させた複合体の製造方法が提供される。

【0010】本発明の複合体は、まずコバルト(II)塩とヒスチジンとからビス(ヒスチジナト)コバルト(II)錯体を合成し、該錯体をその溶媒に溶解させて得た溶液にシリカゲルを浸漬し、その後該溶媒を除去することによって調製される。本発明の複合体の調製時に用いられるコバルト(II)塩としては、例えば酢酸コバルト(II)、硝酸コバルト(II)、塩化コバルト(II)およびチオシアン酸コバルト(II)などが挙げられる。ヒスチジンはL体、DL体およびD体のいずれも用いることができる。シリカゲルとしては、天然品および合成品が用いられるが、合成品が好ましく、その内、キセロゲル(Xerogel)型のものが適当である。キセロゲル型のうち、破碎粒状シリカゲルおよび球状シリカゲルが用いられる。比表面積50～800 m²/g、平均細孔径2～70 nm、粒度3～50 mesh (tyler)のものが用いられる。耐水性のあるシリカゲルが好ましく用いられる。

【0011】本発明のシリカゲルとの複合体を調製する方法について、ビス(ヒスチジナト)コバルト(II)錯体がビス(L-ヒスチジナト)コバルト(II)である場

合を例にとって説明する。なお、ビス(D-ヒスチジナト)コバルト(II)およびビス(DL-ヒスチジナト)コバルト(II)の場合についても、原料がD-ヒスチジン及びDL-ヒスチジンに変わるだけで、その他は、ビス(L-ヒスチジナト)コバルト(II)の場合と同様に実施することができる。

(1) ビス(L-ヒスチジナト)コバルト(II)の合成方法：すべての操作を窒素のような不活性ガス雰囲気下で行う。酢酸コバルト(II)四水和物を蒸留水に溶解して0.1~3.0 mol/lの溶液(溶液1)を調製する。L-ヒスチジンを蒸留水に溶解して0.01~1.0 mol/lの溶液(溶液2)を調製する。この際、L-ヒスチジンの溶解度を高めるため、水酸化ナトリウムをヒスチジンに対しモル比0.1~1.2の範囲でを添加することも可能である。溶液1を攪拌しながら、溶液2をコバルト(II)塩に対してヒスチジンがモル比1.0~2.5になるまで徐々に加え混合し、攪拌する。次に、得られる溶液を大過剰のエタノール中に投入すると、攪拌の際、溶液中に桃色の沈殿が生じる。この沈殿物がビス(L-ヒスチジナト)コバルト(II)錯体であることは、前述の John Z. Hearon および Dean Burkによる“J. National Cancer Institute, 第9巻、337頁~377頁、1949年”の文献により支持される。この沈殿物をガラスフィルターへ移して吸引濾過し、エタノールで洗浄する。その後、減圧乾燥し、固体のビス(L-ヒスチジナト)コバルト(II)を得る。

(2) シリカゲルとの複合体の調製方法：すべての操作を窒素のような不活性ガス雰囲気下で行う。上記コバルト(II)錯体を溶解させる溶媒としては、水、メタノールまたはエチレングリコール、またはこれらの混合物が用いられる。特に好ましい溶媒はエチレングリコールである。この溶媒に上記で合成したビス(L-ヒスチジナト)コバルト(II)を加えて攪拌し、ビス(L-ヒスチジナト)コバルト(II)溶液(10~2000 mmol/l)を調製する。この溶液は、溶媒としてメタノールを用いた場合には透明な橙色を、水またはエチレングリコールを用いた場合には透明な赤紫色を呈する。この溶液を、溶液の重量に対して1~100重量%の無色透明ないし白色のシリカゲルに加え、0~90℃で1~60時間振とうまたは攪拌する。シリカゲルは次第に透明な橙色または赤紫色に変化する。その後、上澄み液を抜き取り、溶液に対して1~1000容量%のアセトン、メタノール、エタノールまたはこれらの混合物を添加し、0~90℃で0~60分放置して溶媒置換を行う。次に、溶媒を減圧下に0~90℃で留去するかまたはデカンテーションにより、透明な橙色または赤紫色に着色したシリカゲルを分離し、このシリカゲルをアセトン、メタノール、エタノールまたはこれらの混合物で洗浄する。この際、溶液中のビス(L-ヒスチジナト)コバル

ト(II)のコバルト(II)が酸化されてコバルト(III)に変るのを防ぐ目的で、上述の溶媒置換および洗浄に用いるアセトン、メタノール、エタノールまたはこれらの混合物に、アスコルビン酸、クエン酸、酒石酸、ヒドロキノン及び次亜リン酸などの還元性の弱酸および/またはフルクトースおよびグリセリンなどの還元性の多価アルコールを、ビス(L-ヒスチジナト)コバルト(II)に対しモル比0.01~3.0の範囲で添加してもよい。また、該複合体の調製のための溶媒としてメタノールを用いた場合には、上述の溶媒置換および洗浄に用いる溶媒に、上記の還元性の弱酸や多価アルコールに加えて少量のエチレングリコールを添加してもよい。その後、0~90℃で減圧乾燥してビス(L-ヒスチジナト)コバルト(II)-シリカゲル複合体を得る。上記複合体の調製において、例えば錯体の調製にメタノールを用いる場合には、上述の溶媒置換を省略してもよい。また、この溶媒置換に代えて、洗浄操作の回数を増やすことによっても、溶媒を効果的に除去することが可能である。

【0012】本発明の製造方法において得られるビス(ヒスチジナト)コバルト(II)をシリカゲルに担持してなる複合体中のコバルト(II)錯体の担持量は、吸着担持後の上澄み液相中のコバルト(II)イオンの残存量および洗浄液中のコバルト(II)イオンの残存量を公知のニトロソR塩法(Japan Analyst, vol. 2, 322-327頁(1953)参照)を用いて測定して決定することができる。

【0013】本発明によるビス(ヒスチジナト)コバルト(II)-シリカゲル複合体のコバルト(II)錯体の担持量は、シリカゲル1g当り0.05~10.0 mmolである。

【0014】このビス(ヒスチジナト)コバルト(II)-シリカゲル複合体は、例えば、酸素と窒素を含む混合ガスに接触させると、桃色から焦げ茶色に変色する。従って、シリカゲルに担持されたビス(ヒスチジナト)コバルト(II)に酸素が配位し、吸着されたことが分かる。即ち、本発明のビス(ヒスチジナト)コバルト(II)をシリカゲルに担持してなる複合体は優れた酸素吸着能を有し、酸素吸着剤として有用である。具体的な利用方法としては、本発明の複合体に酸素を含む混合気体を接触させることにより酸素含有気体からの酸素を分離することができる。また、本発明の複合体に酸素含有混合気体を接触させて酸素を吸着させ、その後、酸素を吸着含有する焦げ茶色の複合体を、所定雰囲気下において0~100℃の範囲内での加熱処理、0.01~100 mmHgの範囲での減圧雰囲気への暴露処理、および酸素分率が0~40%の範囲での貧酸素雰囲気への暴露処理から選ばれる少なくとも1つの処理にかけると、吸着した酸素が脱着され、吸着剤の色が焦げ茶色から桃色へ変化し、酸素吸着能を回復する。この方法により、吸着

剤から酸素を分離させて処理雰囲気の酸素濃度を高めることができる。上記の所定雰囲気は、特に限定されないが、その例としては、窒素、少量の酸素を含有する窒素、またはその他の貧酸素雰囲気を挙げることができる。

【0015】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0016】以下の実施例において、コバルト錯体の担持量の測定は、ニトロソR塩法により、次のようにして行った。まず、数種の異なる濃度の酢酸コバルト(II)水溶液を調製し、酢酸ナトリウムでpHを5.0~6.8に調整した後に、酢酸コバルト(II)の4倍モルのニトロソR塩、即ち1-ニトロソ-2-ナフトール-3,6-ジスルホン酸二ナトリウムを加えて30分間還流し、キレートを生じさせた。次いで、塩酸を加えて2.5N塩酸酸性液とした後、過ホウ酸ナトリウムで過剰の1-ニトロソ-2-ナフトール-3,6-ジスルホン酸二ナトリウムを分解した後、415nmの吸光度を測定した。これらの測定値に最小二乗法を用いて検量線を作成した。次に、実施例における担持操作の際の上澄み液と洗浄液について、まず、溶媒を留去し、硝酸を加えて錯体を完全に分解し、乾固した後、リン酸-蒸留水(1:49)でコバルト(II)イオンを抽出し、同様に上記のニトロソR塩法により415nmの吸光度を測定して、上記で得られた検量線から上澄み液と洗浄液中のコバルト(II)イオンの存在量を求め、担持量を算出した。

【0017】実施例1

全操作は、窒素雰囲気下で行った。酢酸コバルト(II)四水和物 $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、関東化学製：試薬特級] 19.926g (80mmol)を蒸留水40mlに溶解した(溶液1)。L-ヒスチジン $[\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2]$ 、関東化学製：試薬特級] 24.826g (160mmol)と水酸化ナトリウム $[\text{NaOH}]$ 、関東化学製：試薬特級] 6.4g (160mmol)を蒸留水260mlに溶解した(溶液2)。溶液1を攪拌しながら、溶液2を徐々に加えて混合し、1時間攪拌した。これをエタノール $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}]$ 、関東化学製：試薬特級] 700ml中に投入し、室温で2時間攪拌して不透明な桃色の沈澱を得た。これをシリンジを用いてガラスフィルター(G4)へ移して吸引濾過し、エタノール40mlで3回洗浄した。その後、20℃、0.1mmHgで6時間減圧乾燥し、ビス(L-ヒスチジナト)コバルト(II)を得た。このようにして得られたビス(L-ヒスチジナト)コバルト(II)3.3048g (9.0mmol)をエチレングリコール $[\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2]$ 、関東化学製：試薬特級] 12.5mlを加えて溶解し、ビス(L-ヒスチジナト)コバルト(II)溶液(0.72m

ol/l)を調製した。この溶液を、予め80℃、0.1mmHgで2時間真空処理を行ったシリカゲル(富士シリシア化学製、CARiACT 50：平均細孔径50nm、比表面積90m²/g、粒度5~10mesh、白色)5gに加え、25℃で18時間振とうした。上澄み溶液を抜き取り、エタノール15mlを添加して室温で30分間放置し溶媒置換を行い、上澄み溶液を抜き取った。エタノール6mlで洗浄を3回繰り返す、25℃、0.1mmHgで6時間減圧乾燥すると、ビス(L-ヒスチジナト)コバルト(II)をシリカゲルに担持してなる均一に桃色に着色した複合体が得られた。

【0018】得られた複合体について、前記のニトロソR塩法で、ビス(L-ヒスチジナト)コバルト(II)の担持量を測定した。この複合体はシリカゲル1g当たり0.66mmolのビス(L-ヒスチジナト)コバルト(II)が担持されていることがわかった。

【0019】前記のようにして得た複合体を50mlの1口ナスフラスコに入れ、フラスコ内部を減圧処理(0.1mmHg)し、1気圧の純酸素(日本酸素(株)製、純度99.9%以上)150mlを入れたガスビュレットと、二方活栓(標準#15、プラグの孔径3mm)を有する内径12mmのガラス管で連結し、該二方活栓を開くことにより、フラスコ内に酸素を拡散させた。このようにして酸素を吸着させた複合体を、ガスビュレット法により、23℃で酸素吸着量を測定した。本実施例により得られた複合体による酸素の吸着は迅速で、1分間で飽和吸着量の80%を吸着し、10分で平衡吸着量に達した。平衡時の酸素吸着量はシリカゲル1g当たり0.22mmolであった。また、このようにして酸素を吸着させた複合体をさらに25℃で3時間減圧(0.1mmHg)処理したところ、酸素は迅速に脱着された。この複合体に上記と同様の方法で再び酸素を吸着させて酸素吸着量を測定した。この時の複合体による酸素の吸着も迅速で、1分間で飽和吸着量の78%を吸着し、10分で平衡吸着量に達した。酸素吸着量はシリカゲル1g当たり0.19mmolであった。以後、この吸脱着の操作を繰り返しても、酸素の吸着速度および吸着量にはほとんど変化はみられなかった。

【0020】実施例2

実施例1では、シリカゲルにビス(L-ヒスチジナト)コバルト(II)のエチレングリコール溶液を加えて振とうした後、上澄み溶液を抜き取った後、エタノール15mlを添加して溶媒置換を行っているが、この溶媒置換のみを行わずに、他はすべて実施例1と同様にしてビス(L-ヒスチジナト)コバルト(II)を担持したシリカゲル複合体を調製した。

【0021】得られた複合体について、前記のニトロソR塩法で、ビス(L-ヒスチジナト)コバルト(II)の担持量を測定した。この複合体は、シリカゲル1g当たり

0.77 mmol のビス（Ｌ－ヒスチジナト）コバルト（II）が担持されていることがわかった。

【0022】上記のようにして得られた複合体の酸素吸着性能を、実施例1と同様にして測定した。本実施例により得られた複合体は、酸素の吸着は迅速で、1分間で飽和吸着量の70%を吸着し、50分で平衡吸着量に達した。平衡時の酸素吸着量はシリカゲル1g当り0.25 mmolであった。また、このようにして酸素を吸着させた複合体を25℃で3時間減圧（0.1 mmHg）処理したところ、酸素は迅速に脱着された。この複合体を上記と同様の方法で再び酸素を吸着させて酸素吸着量を測定した。この時の複合体による酸素の吸着も迅速で、1分間で飽和吸着量の72%を吸着し、50分で平衡吸着量に達した。酸素吸着量はシリカゲル1g当り0.22 mmolであった。以後、この吸脱着の操作を繰り返しても、酸素の吸着速度および吸着量にはほとんど変化はみられなかった。

【0023】実施例3

実施例1では、シリカゲルにビス（Ｌ－ヒスチジナト）コバルト（II）のエチレングリコール溶液を加えて振とうした後、上澄み溶液を抜き取った後、エタノール15 mlを添加して溶媒置換を行ない、しかる後、エタノール6 mlで洗浄を3回繰り返しているが、この溶媒置換および洗浄においてエタノールの代りにアセトン〔C₃H₆O、関東化学製：試薬特級〕を用いた以外は、すべて実施例1と同様にして、ビス（Ｌ－ヒスチジナト）コバルト（II）を担持したシリカゲル複合体を調製した。

【0024】得られた複合体について、前記のニトロソR塩法で、ビス（Ｌ－ヒスチジナト）コバルト（II）の担持量を測定した。この複合体はシリカゲル1g当り0.73 mmolのビス（Ｌ－ヒスチジナト）コバルト（II）が担持されていることがわかった。

【0025】上記のようにして得られた複合体の酸素吸着性能を、実施例1と同様にして測定した。この複合体は、酸素の吸着は迅速で、1分間で飽和吸着量の78%を吸着し、50分間で平衡に達し、シリカゲル1g当り0.24 mmolの酸素を吸着した。

【0026】実施例4

全操作は、窒素雰囲気下で行った。酢酸コバルト（II）四水和物〔関東化学製：試薬特級〕9.963 g（40 mmol）を蒸留水40 mlに溶解した（溶液1）。Ｌ－ヒスチジン〔関東化学製：試薬特級〕12.413 g（80 mmol）を蒸留水300 mlに溶解した（溶液2）。溶液1を攪拌しながら、溶液2を徐々に加えて混合し、1時間攪拌した。これをエタノール〔関東化学製：試薬特級〕700 ml中に投入し、室温で2時間攪拌して不透明な桃色の沈澱を得た。これをシリンジを用いてガラスフィルター（G4）へ移して吸引濾過し、エタノール40 mlで3回洗浄した。その後、20℃、

0.1 mmHgで6時間減圧乾燥し、ビス（Ｌ－ヒスチジナト）コバルト（II）を得た。このようにして得られたビス（Ｌ－ヒスチジナト）コバルト（II）を用いた以外は、実施例2とすべて同様にしてビス（Ｌ－ヒスチジナト）コバルト（II）をシリカゲルに担持してなる複合体を調製した。

【0027】得られた複合体について、前記のニトロソR塩法で、ビス（Ｌ－ヒスチジナト）コバルト（II）の担持量を測定した。シリカゲル1g当り0.82 mmolのビス（Ｌ－ヒスチジナト）コバルト（II）が担持されていることがわかった。

【0028】上記のようにして得られた複合体の酸素吸着性能を、実施例1と同様にして測定した。本実施例により得られた複合体は、酸素の吸着は迅速で、1分間で飽和吸着量の80%を吸着し、50分で平衡吸着量に達した。平衡時の酸素吸着量はシリカゲル1g当り0.23 mmolであった。また、このようにして酸素を吸着させた複合体を25℃で2時間減圧処理（0.1 mmHg）したところ、酸素は迅速に脱着された。この複合体を上記と同様の方法で再び酸素を吸着させて酸素吸着量を測定した。この時の複合体による酸素の吸着も迅速で、1分間で飽和吸着量の76%を吸着し、50分で平衡吸着量に達した。酸素吸着量はシリカゲル1g当り0.17 mmolであった。以後、この吸脱着の操作を繰り返しても、酸素の吸着速度および吸着量にはほとんど変化はみられなかった。

【0029】実施例5

実施例4では、シリカゲルにビス（Ｌ－ヒスチジナト）コバルト（II）のエチレングリコール溶液を加えて振とうした後、上澄み溶液を抜き取った後、エタノール15 mlを添加して溶媒置換を行なっているが、この溶媒置換を行わず、かつ洗浄に用いるエタノールの代りにＬ－アスコルビン酸〔C₆H₈O₆、岩城製薬製 試薬特級〕を0.02 mmol添加したエタノール6 mlを用いて洗浄を3回繰り返した以外はすべて実施例4と同様にして、ビス（Ｌ－ヒスチジナト）コバルト（II）を担持したシリカゲル複合体を調製した。

【0030】得られた複合体について、前記のニトロソR塩法で、ビス（Ｌ－ヒスチジナト）コバルト（II）の担持量を測定した。この複合体は、シリカゲル1g当り0.80 mmolのビス（Ｌ－ヒスチジナト）コバルト（II）が担持されていることがわかった。

【0031】上記のようにして得られた複合体の酸素吸着性能を、実施例1と同様にして測定した。本実施例により得られた複合体は、酸素の吸着は迅速で、1分間で飽和吸着量の83%を吸着し、50分で平衡吸着量に達した。平衡時の酸素吸着量はシリカゲル1g当り0.24 mmolであった。また、このようにして酸素を吸着させた複合体を25℃で2時間減圧処理（0.1 mmHg）したところ、酸素は迅速に脱着された。この複合体

を上記と同様の方法で再び酸素を吸着させて酸素吸着量を測定した。この時の複合体による酸素の吸着も迅速で、1分間で飽和吸着量の78%を吸着し、50分で平衡吸着量に達した。酸素吸着量はシリカゲル1g当り0.17mmolであった。以後、この吸脱着の操作を繰り返しても、酸素の吸着速度および吸着量にはほとんど変化はみられなかった。

【0032】実施例6

実施例1と同様な方法でビス(レーヒスチジナト)コバルト(II)を得た。ビス(レーヒスチジナト)コバルト(II)0.918g(2.5mmol)に蒸留水50mlを加えて溶解し、透明な赤紫色のビス(レーヒスチジナト)コバルト(II)溶液を調製した。この溶液を、予め80℃、0.1mmHgで2時間真空処理を行ったシリカゲル(富士シリシア化学製、CARiACT 10: 平均細孔径10nm、比表面積300m²/g、粒度5~10mesh、白色透明)5gに加え、18℃、12時間振とうした。上澄み溶液を抜き取り、アセトン15mlを加え、室温で30分間放置して溶媒置換を行い、その後上澄み溶液を抜き取った。アセトン6mlで3回繰り返し洗浄を行い、20℃、0.1mmHgで6時間減圧乾燥すると、ビス(レーヒスチジナト)コバルト(II)をシリカゲルに担持してなる不透明な青紫色に均一に着色した複合体が得られた。

【0033】得られた複合体について、前記のニトロソR塩法で、ビス(レーヒスチジナト)コバルト(II)の担持量を測定した。この複合体はシリカゲル1g当り0.15mmolのビス(レーヒスチジナト)コバルト(II)が担持されていることがわかった。

【0034】上記のようにして調製した複体の酸素吸着性能を実施例1と同様にして測定した。本実施例により得られた複合体は、酸素の吸着は迅速で、1分間で飽和吸着量の80%を吸着し、10分で平衡吸着量に達した。平衡時の酸素吸着量はシリカゲル1g当り0.09mmolであった。また、このようにして酸素を吸着させた複合体を25℃で2時間減圧処理(0.1mmHg)したところ、酸素は迅速に脱着された。この複合体を上記と同様の方法で再び酸素を吸着させて酸素吸着量を測定した。この時の複合体による酸素の吸着も迅速で、1分間で飽和吸着量の80%を吸着し、10分で平衡吸着量に達した。酸素吸着量はシリカゲル1g当り0.04mmolであった。以後、この吸脱着の操作を繰り返しても、酸素の吸着速度および吸着量にはほとんど変化はみられなかった。

【0035】実施例7

実施例1では、シリカゲルにビス(レーヒスチジナト)コバルト(II)のエチレングリコール溶液を加えて振とうした後、上澄み溶液を抜き取った後、エタノール15mlを添加して溶媒置換を行ない、しかる後、エタノール6mlで洗浄を3回繰り返し行っているが、この溶媒

置換および洗浄を行わなかった以外はすべて実施例1と同様にして、ビス(レーヒスチジナト)コバルト(II)を担持したシリカゲル複合体を調製した。

【0036】得られた複合体について、前記のニトロソR塩法で、ビス(レーヒスチジナト)コバルト(II)の担持量を測定した。この複合体はシリカゲル1g当り0.93mmolのビス(レーヒスチジナト)コバルト(II)が担持されていることがわかった。

【0037】上記のようにして調製した複体の酸素吸着性能を、実施例1と同様にして測定した。本実施例で得られた複合体は、10分でシリカゲル1g当り0.02mmol、60分でシリカゲル1g当り0.05mmol、120分でシリカゲル1g当り0.07mmolの酸素を吸着した。また、この複合体を25℃で2時間減圧(0.1mmHg)処理したところ、酸素は迅速に脱着された。この複合体を上記と同様の方法で再び酸素を吸着させて酸素吸着量を測定したところ、10分でシリカゲル1g当り0.02mmol、120分でシリカゲル1g当り0.07mmolの酸素を吸着した。

【0038】

【発明の効果】ビス(ヒスチジナト)コバルト(II)錯体をシリカゲルに担持してなる本発明の複合体は、ビス(ヒスチジナト)コバルト(II)錯体をその溶媒に溶解して得た溶液にシリカゲルを浸漬し、しかる後に、該溶媒を除去することによりビス(ヒスチジナト)コバルト(II)錯体をシリカゲルに担持する方法で調製される。このようにして得られる複合体は優れた酸素吸着能を有する。

【0039】更に実施例に示すとおり、本発明による複合体を酸素吸着剤として用いた場合、酸素分率(酸素がしめる容量%)が1~100%である0.5~5atmの混合気体または酸素ガスを0~100℃で接触せしめると、迅速に酸素を吸着する。一方、吸着した酸素は、該酸素吸着剤を0~100℃の範囲で昇温するか、0.01~100mmHgの範囲で減圧するか、あるいは酸素分率を0~40%の範囲に減少せしめることにより、容易に脱離放出させることができる。またこれらの条件を組み合わせることにより、酸素吸着剤に吸着した酸素は、前述よりもさらに穏やかな昇温、減圧および酸素分圧条件下で脱離放出させることが可能になり、雰囲気中の酸素濃度はさらに高められる。しかも、本発明の複合体は、酸素の吸脱着を繰り返してもその酸素吸着能が劣化しない。したがって、本発明の複合体は、酸素吸着剤として非常に有用なものである。また、本発明の複合体を構成するビス(ヒスチジナト)コバルト錯体は、酸素吸着能を有することで知られるポリフィリン錯体およびN, N'-ジサリチリデンジアミンートコバルト(II)錯体と比べて、合成が容易で比較的安価である。また、担体であるシリカゲルおよび本発明の製造方法で用いる溶媒もまた安価であるため、本発明の複合体は、経済的

に製造できる、という有利点も有している。

【0040】本発明による酸素吸着剤は、固体であるため取り扱いが容易であり、酸素分離の装置として、充填塔形式、充填カラム形式、および流動層形式などの装置

を用いることができる。また、酸素脱着時に溶媒の混入が起こらず、溶媒蒸気を回収する付加的装置を必要としない。